

PAT-NO : JP404132682A  
DOCUMENT- IDENTIFIER : JP 04132682 A  
TITLE : GASEOUS PHASE GROWTH OF DIAMOND  
PUBN-DATE : May 6, 1992

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
KANDA, KAZUTAKA  
TAKEHATA, SEIKI  
YOSHIDA, SHOICHI  
YAMAGISHI, KENICHIRO

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME NACHI FUJIKOSHI CORP COUNTRY N/A

APPL-NO : JP02252962

APPL-DATE : September 22, 1990

INT-CL (IPC) : C30B029/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable to form one or two uniform diamond films on both the surfaces of a flat substrate or on the surface of a complicated shape substrate by applying an AC electric field in a vacuum tank between two electrodes comprising a thermoelectron-emitting material capable of being heated by the application of a current.

CONSTITUTION: Two mutually opposite filaments 1, 1 connected to AC electric sources through supports 2, 2, respectively, are disposed in a vacuum tank, and

a substrate 3 comprising a silicon plate loaded on a support 4 is placed between the electrodes. Raw material gases for synthesizing diamond are fed from a feeding port 5 disposed so as to spray on the center of the diamond-coating portion of a substrate 3 in the direction orthogonal to a line binding both the filaments 1, 1 to each other. Each filament 1 is heated by the use of a voltage-controllable AC electric source 6 through an insulated transformer, and an alternating current is applied between both the filaments with an output-controllable AC electric source 7 through an insulated transformer to produce discharge plasma in the raw material gases and synthesize diamond on the surface of the substrate 3.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-132682

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 30 B 29/04

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月6日

D 7158-4G

J 7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンドの気相合成方法

⑯ 特 願 平2-252962

⑰ 出 願 平2(1990)9月22日

⑱ 発 明 者 神 田 一 隆 富山県富山市石金20番地 株式会社不二越内

⑲ 発 明 者 竹 端 精 己 富山県富山市石金20番地 株式会社不二越内

⑳ 発 明 者 吉 田 昇 一 富山県富山市石金20番地 株式会社不二越内

㉑ 発 明 者 山 岸 恵 一 郎 富山県富山市石金20番地 株式会社不二越内

㉒ 出 願 人 株 式 会 社 不 二 越 富山県富山市石金20番地

㉓ 代 理 人 弁理士 河 内 獨 二

## 明細書

## 1. 発明の名称

ダイヤモンドの気相合成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 真空槽内に通電により加熱することのできる熱電子放射材からなる電極を2箇所に設置し、該電極間に交流電界を印加することによって真空中に導入されたダイヤモンド合成用原料ガス中に放電プラズマを発生せしめ、該放電プラズマ中に置かれた基体表面にダイヤモンドを合成することを特徴とするダイヤモンドの気相合成方法。

(2) 真空槽内に通電により加熱することのできる熱電子放射材からなる電極を3箇所に設置し、該電極間に三相交流電界を印加することによって真空中に導入されたダイヤモンド合成用原料ガス中に放電プラズマを発生せしめ、該放電プラズマ中に置かれた基体表面にダイヤモンドを合成することを特徴とするダイヤモンドの気相合成方法。

(3) 真空槽内へのダイヤモンド合成用原料ガスの導入口を2箇所以上に設け、ガス導入位置を交互

に切り替えてガスの流れの方向を時間的に変化させることを特徴とする請求項1または2記載のダイヤモンドの気相合成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

ダイヤモンドの気相合成方法に関し、特に平板状基体の両面あるいは複雑な形状の基体の表面にも均一にダイヤモンド膜を合成できる新しい方法に関する。

## (従来の技術)

近年、ダイヤモンドの気相合成技術が進展し、様々な合成方法が提案されている。これらのうち、天然ダイヤモンドと同等の硬度と結晶性を持つダイヤモンドを気相から合成する方法について、原料ガスの励起方法を特徴として類別すれば次のようになる。

ダイヤモンド合成用原料ガスを放電を用いずに励起する方法としては古くは① *Journal of Crystal Growth*, 2(1968)p380に示されるように黒鉛と基体を覆った容器内に水素ガスを充填し熱的な手

段で水素ガスを励起し化学輸送的に基体上にダイヤモンドを合成する方法がある。これに対し、さらに進展した方法として、例えば④特開昭 58-91100号公報に示されるごとく、熱フィラメントで炭化水素ガスと水素ガスの混合ガスを励起し、該熱フィラメントの近傍に置かれた基体上にダイヤモンドを合成する方法、あるいは⑤雑誌「ニューダイヤモンド」、Vol.4、No.3(1983)p34に示されるごとく、炭化水素と微粉の混合ガスの燃焼炎中でダイヤモンドを合成する方法などがあげられる。

放電を用いてダイヤモンド合成功用原料ガスを励起する方法としては、古くは⑥Journal of Crystal Growth, 52(1981)p219に示される放電の方法は明らかにされていない。放電方法が開示されている方法としては、例えば⑦特開昭 60-221395号公報に示されるごとく、熱フィラメントを陰極として陽極との間で直撃放電を行い励起する方法、あるいは⑧特開昭 60-118693に示されるごとく冷陰極間でアーケ放電を行わせ原料ガスを該アーケ放電空間を通すことによって励起する方法、また

- 3 -

成空間を確保することが難しくなる。

また、上記の⑦および⑧は励起されたガスの流れないしは放電電流に強い方向性が存在する。このため、例えばガス流の上流側に厚く、下流側に薄くダイヤモンド膜が合成されることになる。また、例えば前記⑥の方法により基体を陽極上に置き直撃放電でプラズマを発生しダイヤモンドを合成した場合、合成されたダイヤモンド膜の厚さは基体の陰極側に近い部分で厚くなり、基体の陽極側に近い部分で薄くなるという現象が起こる。(課題を解決するための手段)

本発明の総旨は上記の問題を解決し、複雑な基体の裏裏両面にも均一にダイヤモンドを被覆するための方法を提供することにあり、真空槽内に通電により加熱することのできる熱電子放電材からなる電極を2箇所または3箇所に設置し、電極が2箇所の場合には両極間に単相交流電界を印加し、電極が3箇所の場合には各電極間に三相交流電界を印加することによって、真空槽内に導入されたダイヤモンド合成功用原料ガス中に放電プラズマを

は、⑨特開昭 58-135117号公報に示されるごとく、高周波放電により励起する方法、さらには⑩特開昭 58-110494号公報に示されるごとく、マイクロ波放電により励起する方法があげられる。

また、⑪雑誌「ニューダイヤモンド」、Vol.4、No.2(1986)p30に示されるごとく、プラズマトーチを用いて、大電流直流放電によりガスを励起し、ジェット状に噴出するプラズマ流の中でダイヤモンドを合成する方法も放電を用いてガスを励起する方法の例としてあげられる。

(発明が解決しようとする課題)

上記①～⑪の方法はいずれもダイヤモンド合成功用原料ガスの励起方法に特徴を有するのであるが、いずれも広い面積の基体あるいは形状の複雑な基体に均一にダイヤモンドを被覆するのが難しい。これに対し、最近、⑫第2回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集(1987)p3に示されるようにダイヤモンド合成領域の拡大が試みられているが、この方法のようにマイクロ波を用いて励起する場合、基体の形状が複雑になれば、広いダイヤモンド合

- 4 -

成せしめし、該放電プラズマ中に基体をおくことによって基体表面に均一にダイヤモンドを合成する。このとき、真空槽内へのダイヤモンド合成功用原料ガスの導入は2箇所以上に設けられた導入口を介し、導入経路を交互に切り替えてガスの流れの方向を時間的に変化させながら行う。

(作用)

ダイヤモンド合成功用原料ガス中で放電を行うと気体中の原子あるいは分子がイオン化されプラズマを生成する。このプラズマ内ではガスは高く励起されており、その中に基体を置くことによってダイヤモンドが合成される。基体上のダイヤモンド膜の膜厚が不均一になる要因としては(a)電子およびイオンの流れが例えば基体の陰極側と陽極側で異なる、(b)原料ガスの流れに方向性がある、(c)基体の温度が位置によって大きく異なる、などが挙げられる。

そこで、本発明では、前記の問題点を解決すべく検討した結果、以下の方法によってこれらの問題点を解決できるという知見を得るに至ったので

- 5 -

ある。前記(a)の問題点については、2箇所または3箇所に電極を設置し、その間に交番電界を印加すると電極電位が正負交互に変わるので、これにより発生したプラズマ内では電子およびイオンが一方向のみに向かって流れることができなく、したがって直流放電プラズマ内で被覆した場合のように電流の流れの方向性に起因するような膜厚の不均一さを小さくすることができます。また、前記(b)の原料ガスの流れの方向性の問題についてもガスの流れが基体の一方からのみの流れにならないようガス導入口を複数個設け、それぞれの導入口からガスを交互に拔すことによって解決できる。

前記(c)の問題点については基体の保持方法などが複雑に関係しており問題の解決は容易ではないが、本発明の放電プラズマ発生方法により大きな放電プラズマ空間を作り、基体をそのプラズマ空間に置くことによって一定程度改善される。

放電にてプラズマを発生する場合、熱電子放電材料を用いた方が放電電圧が低くなり安定な放電が行える。本発明の目的に合う熱電子放電材料と

- 7 -

トを結ぶ線と直行する方向にあって、導入されたガスが基体のダイヤモンドを被覆したい部分の中央部に吹き付けられるように並置された2本のガス導入口5を介して行われる。第2図は実施例1で用いられた放電プラズマ発生用交流電源の構成図である。各々のフィラメント1は絶縁トランスを介した電圧調整可能な交流電源6にて加熱され、両方のフィラメントの間には絶縁トランスを介した出力調整可能な交流電源7にて交流電圧が印加される。

ダイヤモンド合成の手順として、まず真空槽内を $10^{-3}$ Paまで排気し、ついでダイヤモンド合成用原料ガスとして、メタンを毎分3mlと一酸化炭素を毎分3mlと水素を毎分300mlの流量比でガス導入口を介して真空槽内に流し、真空槽内の圧力を1200Paに保ったのち、2本のフィラメントを通電により約2000°Cまで加熱し、両フィラメント間に交流電圧を印加し、放電プラズマを発生させた。2本のフィラメントの間にあって、プラズマに包まれた基体はフィラメントからの放射熱およびプラ

しては、ホウ化ランタン、タンゲスタン、トリアルミンタングステン、クンタル、炭化ジルコニウムなどの公知の材料が挙げられる。これらの材料は抵抗加熱または放電による自己加熱あるいはそれらの相乗効果で材料を高温に保ちながら熱電子を放射する。本発明のように通電により熱電子放射材料を加熱し高温にする場合には培養材料として線状、巻線状、棒状、網状のものが使われる。

以下に実施例をもって本発明の詳細について説明する。

#### (実施例)

#### 実施例1

第1図に本発明の第1の実施例で用いた装置の概略図を示す。すなわち、真空槽(図示せず)内にフィラメント支持具2を介して交流電源につながる相対する2本のフィラメント1を設置し、これらのフィラメントの中間に基体支持台4に載置された幅12mm、長さ80mm、厚さ1mmのシリコン板からなる基体3を置いた。真空槽内へのダイヤモンド合成用原料ガスの導入は、2本のフィラメン

- 8 -

トマからの熱を受け昇温されるのであるが、基体の温度は放電電流を調整することによってダイヤモンドを合成したい部分の温度が850~900°Cの範囲に入るよう調整した。これにより10時間の被覆処理を行ったところ、シリコン基体の基体支持台にクランプされた部分を除いた表面に約8μmの膜厚のダイヤモンドが均一に合成されていた。また、ダイヤモンド膜が基体の両面に等しく合成されたため、処理後基体にそりがなかった。

本発明の従来法の例として、次の試験を行った。すなわち、第1図に示した本発明の装置を用い、片方のフィラメントに電流を流さない他は実施条件は前記本発明の方法と同じとして10時間の処理を行った。その結果、ダイヤモンド膜が基体の通電加熱したフィラメント側に厚く、その反対側に薄く合成されたため、基体が湾曲してしまった。これは、片方のフィラメントのみに通電した場合、プラズマ内の電子密度は通電したフィラメント側から通電しないフィラメント側へ流れれる成分が多くなり、したがって電子およびイオンの流

- 9 -

-587-

- 10 -

れに異方性が現れたため、通常したフィラメント網と通電しなかったフィラメント網で合成されたダイヤモンドの厚さに違いが生じたことによるものである。

#### 実施例2

第2の実施例として直徑12mm、刃長26mm、全長76mm、刃数4枚の超硬合金製のエンドミルを基体としてその表面にダイヤモンド膜の被覆を行った。従来の方法の場合にはガスの流れや電子あるいはイオンの流れに方向性があるため、エンドミルのような複雑な基体の刃部全体に均一にダイヤモンドを合成することは困難であった。第3図には本実施例で用いた装置の概略図を示す。図に示したように、真空槽内に互いに等しい距離を保つよう3本のフィラメント1を配し、その中间に基体3を置いた。フィラメント材としては直徑0.2mmのタンタル線を用いた。また、図中、2はフィラメント支持具、4は基体支持台を示す。ガス導入口5はそれぞれ120°の角度を置いて3箇所に設けられ、原料ガスが基体のダイヤモンドを合

- 11 -

成することができた。また、これを用いてシリコンを18%含有するアルミニ合金を回転数20000rpm、送り速度1800mm/min、切込み深さ20mmの条件で切削したところ、400mm切削した後も刃先が健全であった。これに対し、ダイヤモンドを被覆しない超硬合金製エンドミルの場合には同じ切削条件で38mm切削した時点で刃先が摩耗し寿命となつた。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、電子およびイオンの流れに偏りをなくし、ガスの流れも実質的に等方化したプラズマ空間をつくることができ、したがって従来難しかった平板状基体の両面あるいは複雑な形状の基体の表面にも均一にダイヤモンドを合成することができるようになり、産業上非常に有益である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例を説明するための装置概略図、第2図は実施例1で用いられた放電プラズマ発生用電源の構成図を示す。また、第3図は本発明の第2の実施例を説明するための装置

成したい部分の中央部に吹き付けられるように設置された。

第4図には第2の実施例で用いた放電プラズマ発生用の電源の構成図を示し、図中6はフィラメント加熱用電源、7は3本のフィラメント間に三相交流電圧を印加するための電源である。

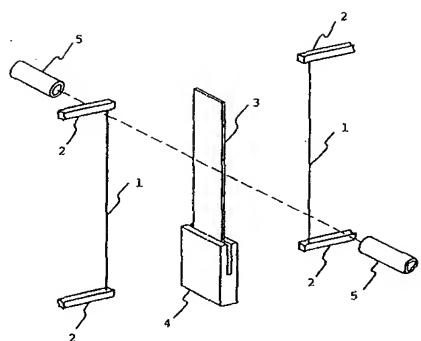
ダイヤモンド合成の手順として、まず真空槽内を $10^{-3}$ Paまで排気したのち、この真空槽内にメタンを毎分3mlと水素を毎分300mlの流量比でガス導入口を介して連続的に通し、圧力を1000Paとした。次いで3本のフィラメントを通電加熱し、その温度を約2000°Cとしたのち、3本のフィラメント間に三相交流電圧を印加した。基体は3本のフィラメント間に発生するプラズマおよびフィラメントからの放射熱により加熱されるのであるが、基体の温度は三相交流電源の出力を調整することにより800~900°Cに保った。ダイヤモンド合成処理中はガス導入路を10分毎に順次切り替えて実質的にガスの流れを等分化した。これによりエンドミルの刃部全体にわたり均一にダイヤモンドを被

- 12 -

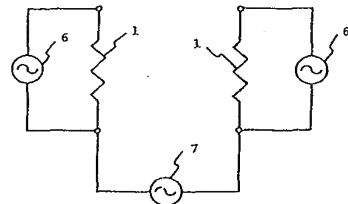
略図、第4図は実施例2で用いられた放電プラズマ発生用電源の構成図を示す。図中、1はフィラメント、2はフィラメント支持具、3は基体、4は基体支持台、5はガス導入口、6はフィラメント加熱用交流電源、7は放電用交流電源を示す。

代理人弁理士 河内潤二

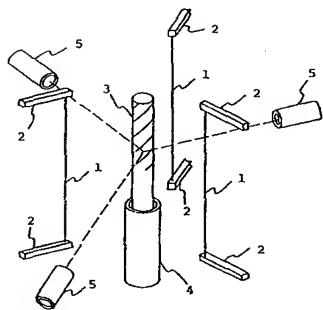
- 13 -



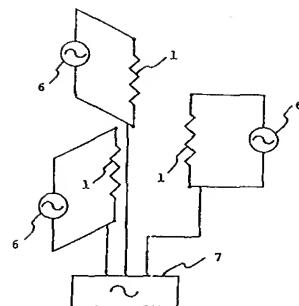
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図